# Untersuchungen

über die

# Amidoazoverbindungen.

Inaugural-Disseration

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

**AUGUST POLTZER**

aus **Bacau** (Rumänien).

**Uster-Zürich.**

Druck von A. DIGGELMANN.

1891.

# Untersuchungen

über die

# Amidoazoverbindungen.

Inaugural-Disseration

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

**AUGUST POLTZER**

aus **Bacau** (Rumänien).

**Uster-Zürich.**

Druck von A. Diggelmann.

1891.

*Meinem lieben Bruder*

Georg

*in*

*Verehrung und herzlicher Dankbarkeit*

*gewidmet.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0066

Vorliegende Arbeit wurde von October 1890 bis zum August 1891 im analytischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt. Es möge mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

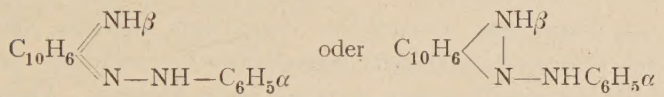
*Prof. Dr.* ***H. Goldschmidt,***

meinen wärmsten, bleibenden Dank für den liebenswürdigen Beistand auszusprechen, den er mir im Verlaufe der Arbeit in so reichem Masse zu Theil werden liess.

# Einleitung.

Dureh ZINCKE's Untersuchungen ist die bis vor wenigen Jahren allgemein verbreitete Ansicht, dass die Amidoazokörper, wie es der Name ausdrückt, amidosubstituirte Azoverbindungen sind, erschüttert worden. Es hatten sich wenigstens für die Amidoazokörper der Ortho-Reihe Thatsachen ergeben, welche mit der oben erwähnten Auffassung nur schwer in Einklang zu bringen waren.

ZINCKE neigte sich daher der Ansicht zu, dass man es hier mit Derivaten von o-Chinone zu thun habe. Danach wäre z. B. Benzolazo-$\beta$-naphylamin

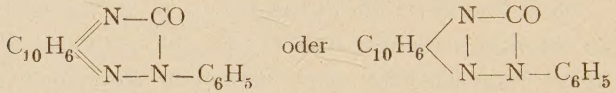


zu schreiben.

Zur Prüfung dieser Ansicht haben vor zwei Jahren H. GOLDSCHMIDT und Y. ROSELL[1]) eine Reihe von Versuchen angestellt, indem sie Amidoazokörper sowohl der Ortho-, als der Parareihe solchen Reactionen unterworfen, bei denen umlagernde Einflüsse so viel als möglich vermieden waren. Sie untersuchten die Einwirkung von Phenylcyanat und fanden dabei, das alle in den Bereich der Untersuchung gezogenen Amidoazokörper leicht harnstoffartige Verbindungen gaben. Während aber die Parakörper nur mit einem Molecül Cyanat in Reaction traten, setzte sich Benzol-

[1]) Berichte XXIII, 497.

azo-$\beta$-naphtylamin, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur erfolgte, mit zwei Molecülen Cyanat um. Hiebei entstand unter Austritt von Diphenylharnstoff eine Substanz, welche die Zusammensetzung eines Carbonylbenzolazo-$\beta$-naphtylamins besass. Nach den Eigenschaften dieser Verbindung wurden derselben die Formeln:



zugetheilt; demnach hatte dieser o-Amidoazokörper wieder als Hydrazon reagirt.

Weiter sprach für die Hydrazonformel die Unfähigkeit sämmtlicher Amidazokörper, sich mit Carbodiimiden zu condensiren. Primäre Amine pflegen sich mit Carbodiimiden leicht zu Guanidinen zu vereinigen. Diese Versuche sprachen demnach gegen das Vorhandensein einer Amidogruppe.

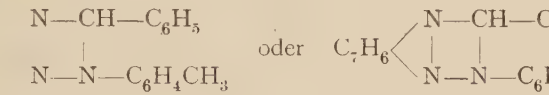
Einen sehr wesentlichen Unterschied zwischen Para- und Orthoamidoazokörpern beobachteten Goldschmidt und Rosell in dem Verhalten derselben gegen Aldehyde. Amidoazobenzol, also ein Glied der Parareihe, verhält sich nach Berju[1]) gegen Benzaldehyd genau so, wie Anilin oder irgend eine andere primäre aromatische Base. Unter Wasseraustritt entsteht ein Benzylidenderivat, das sehr leicht wieder in seine Componenten spaltbar ist. Die o-Amidoazokörper reagirten gleichfalls leicht mit Benzaldehyd; die entstandenen Condensationsproducte waren aber sehr beständige Körper von ausgesprochen basischer Natur. Im Gegensatze zu dem gelb gefärbten Benzylidenamidoazobenzol waren diese farblos. Nach Goldschmidt und Rosell hat man es hier mit hydrirten

[1]) Berichte XVII, 1403.

Triazinen zu thun. Das von BISCHLER[2]) dargestellte Phentriazin besitzt die Formel:

Die Grundsubstanz der eben erwähnten Körper aus o-Amidoazoverbindungen ist das Dihydrophentriazin:

Das Condensationsproduct aus Benzaldehyd und o-Amidoazotoluol ist danach **Phenyl-p-tolyldihydro-p-tolutriazin:**



Die analoge Verbindung aus Benzolazo-$\beta$-naphtylamin: Diphenyldehydro-$\beta$-naphtotriazin:

Dieses eigenthümliche Verhalten der o-Amidoazokörper gegen Aldehyde, das wiederum für die Hydrazon-Formel dieser Körperklasse ein Argument abgiebt, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. H. GOLDSCHMIDT weiter untersucht.

Im ersten Theil dieser Arbeit ist die Reactionsfähigkeit der o-Amidoazokörper gegen eine Reihe von Aldehyde geprüft worden. Es hat sich dabei ergeben, dass alle Aldehyde mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Dihydrotriazinen reagiren.

Der zweite Theil meiner Untersuchung umfasst eine

[2]) Berichte XXII, 2806.

Reihe von Versuchen, die Constitution der Ortho- und Paraamidoazokörper auf andere Weise festzustellen. Im Wesentlichen bewegen sich dieselben in der Richtung, dass Acetylderivate aus monoalkylirten Amidoazokörpern dargestellt wurden, worauf ich dieselbe zu spalten versuchte, um den Sitz der Acetylgruppe festzustellen. Ein entscheidendes Resultat wurde indess auf diese Weise noch nicht erzielt.

# I.

## Condensation von Orthoamidoazokörpern mit Aldehyden.

Bei meinen Versuchen kamen Benzolazol-β-naphtylamin und o-Amidoazotoluol zur Verwendung. Ersteren Körper bereitete ich mir nach der Vorschrift von BAMBERGER und SCHIEFFELIN[1]) aus β-Naphtylamin und Diazobenzolchlorid. Das o-Amidoazotoluol wurde nach NÖLTING und WITT[2]) durch Umlagerung von p-Diazoamidotoluol gewonnen. Von Aldehyde wurde Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, Oenanthol und Furfurol verwendet. So wurden Verbindungen erhalten, die mit den gewöhnlichen Condensationsproducten primärer Amine mit Aldehyden durchaus keine Aehnlichkeit besitzen. Vielmehr schliessen sich dieselben in ihrem ganzen Verhalten den oben besprochenen Dihydrotriazinen an. Sämmtliche von mir gewonnenen Substanzen waren farblose, schön krystallisirende Körper. Sie zeigten ausgesprochen basische Eigenschaften. In alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure behandelt, gaben sie wohl krystallisirende salzsaure Salze, die in Alkohol unverändert löslich waren, während sie durch viel Wasser in ihre Componenten, Dihydrotriazin und Salzsäure gespalten wurden.

Aus diesen Salzen konnten leicht Platindoppelsalze ge-

---

[1]) Berichte XXII, 1376.
[2]) » XXII, 17.

wonnen werden. Wie an einer der Verbindungen nachgewiesen wurde, können sich die Dihydrotriazine mit Jodmethyl vereinigen unter Bildung eines quaternären Jodids. Von concentrirter Salzsäure werden sie selbst beim Erhitzen unter Druck auf 150° nicht gespalten. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Basen gegen Reductionsmittel. Während die Amidoazokörper äusserst leicht von reducirenden Agentien angegriffen werden, habe ich das Condensationsproduct von Benzolazo-β-naphtylamin und Acetaldehyd stundenlang mit Zinnchlorür und Salzsäure kochen können, ohne hiebei eine Veränderung wahrzunehmen.

Alle diese Beobachtungen stehen mit der Auffassung dieser Körper als Dihydrotriazine in bestem Einklang. Wenn aber die Condensationsproducte der o-Amidoazoverbindungen derartig constituirt sind, so ist dadurch wieder ein Argument dafür geliefert, wie dies schon in der oben citirten Arbeit von Goldschmidt und Rosell angedeutet ist, die o-Amidoazokörper selbst als Hydrazone von o-Chinonimiden aufzufassen.

**Benzolazo-β-naphtylamin und Formaldehyd.**

Die Condensation dieser beiden Körper wurde in zweierlei Weise vorgenommen. Anfangs wurde die Amidoazoverbindung mit Alkohol und einer 40 procentigen wässerigen Lösung von Formaldehyd, wie sie von Mercklin und Lösekann in den Handel gebracht wird, einige Stunden lang im Rohr auf 140° erhitzt, später erwies es sich als zweckmässiger, Paraformaldehyd, von derselben Firma bezogen, in geringem Ueberschusse anzuwenden.

Nach dem Eindampfen des Röhreninhalts hinterblieb eine röthlich gefärbte Krystallmasse, die zweimal aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde.

So wurden weisse, durchsichtige Tafeln erhalten, welche bei 164° schmolzen. Der so gewonnene Körper enthält noch Krystallwasser, und zwar ungefähr $^2/_3$ Molecül entsprechend, wie aus Analysen und directen Wasserbestimmungen hervorging.

I. 0.2111 gr. Subst. gaben 0.588 g. Kohlensäure und 0.104 g. Wasser.

II. 0.126 g. gaben 17.2 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 718 mm. Druck.

III. 0.2085 g. verloren beim Trocknen auf 100° 0.0089 g. Wasser.

IV. 0.2354 g. verloren 0.0117 gr. Wasser.

| | Gefunden. | | | | Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3 + {}^2/_3H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | IV. | |
| C | 75.96 | — | — | — | 75.28 |
| H | 5.47 | — | — | — | 5.49 |
| N | — | 15.40 | — | — | 15.49 |
| $H_2O$ | — | — | 4.27 | 4.98 | 4.43 |

Durch Trocknen bei 100° wurde die Verbindung wasserfrei erhalten. In diesem Zustande schmilzt sie bei 184°. Sie ist in Alkohol leicht, in kaltem Benzol und in Aether schwer löslich, in Ligroin ganz unlöslich. Heisses Benzol löst sie ziemlich schwierig. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{17}H_{13}N_3$.

I. 0.2227 g. gaben 0.6407 g. Kohlensäure und 0.1024 g. Wasser.

II. 0.1139 g. gaben 16.6 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 719 mm. Druck.

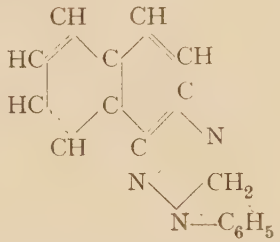
| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{17}H_{13}N_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 78.41 | — | 78.76 |
| H | 5.11 | — | 5.02 |
| N | — | 16.20 | 16.22 |

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach dem RAOULT'schen Verfahren, mit Phenol (Const. 77) als Lösungsmittel, bestätigte gleichfalls obige Formel.

| Concentration | Depression | Moleculargewicht |
|---|---|---|
| 1.385 | 0.450 | 237 |
| 2.930 | 0.930 | 242 |

Für die Formel $C_{15}H_{13}N_3$ berechnet sich das Moleculargewicht zu 259.

Die neue Verbindung ist nach dem oben Dargelegten: *Phenyldihydro-β-naphtotriazin:*



Das salzsaure Salz $C_{17}H_{13}N_3$,HCl, wird erhalten, wenn man zur alkoholischen Lösung der Base concentrirte Salzsäure zusetzt und etwas eindampft. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Salz in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 254° aus. Es ist in warmem Alkohol und in stark salzsäurehaltigem Wasser löslich. Von reinem Wasser wird es zersetzt.

0.2004 gaben 0.0939 gr. Chlorsilber.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{17}H_{14}ClN_3$ |
|---|---|---|
| Cl. | 11.59 | 11.88 Proc. |

Das Platindoppelsalz $(C_{17}H_{13}N_3,HCl)_2PtCl_4$, fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur alkoholisch-salzsauren Lösung der Base als schön gelb gefärbter Niederschlag, der aus mikroskopischen, kurzen, gelben Nädelchen besteht, aus. Es verkohlt bei ca. 240°.

0.2118 gr. gaben 0.0437 gr. Platin.

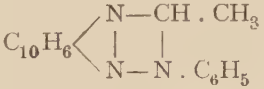
| | Gefunden. | Berechnet für $C_{34}H_{28}N_6PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt. | 22.63 | 22.56 Proc. |

---

**Benzolazo-β-naphtylamin und Acetaldehyd.**

Benzolazo-β-naphtylamin wird mit Alkohol zu einem Brei angerührt und hieranf Acetaldehyd im Ueberschuss zugesetzt. Die Mischung erwärmt sich hierbei stark, und nach und nach geht alles mit tiefrother Farbe in Lösung. Man lässt zur Vollendung der Reaction einige Stunden stehen und vertreibt dann den Alkohol auf dem Wasserbade. Hierbei wird eine mit einem rothen Farbstoff verunreinigte Krystallmasse erhalten, die entweder durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle oder durch öfters wiederholtes Lösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroin gereinigt wird. Die Ausbeute ist eine gute. Aus 20 gr. Amidoazokörper wurden 18 gr. reine Base gewonnen. Schmelzp. 231°.

Die reine Verbindung *Methylphenyldihydro-β-naphtotriazin,*



krystallisirt in schönen, farblosen, glänzenden, anscheinend rhombischen Tafeln, löst sich leicht im heissen Alkohol, schwieriger in heissem Benzol und wenig in Aether. In Ligroin ist sie unlöslich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0.2182 gaben 0.6373 Kohlensäure u. 0.1108 Wasser.

II. 0.1170 gaben 15.8 ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 724 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 79.65 | — | 79.12 |
| H | 5.64 | — | 5.49 |
| N | — | 15.25 | 15.38 |

Das Moleculargewicht, nach der RAOULT'schen Methode in Phenol bestimmt, wurde der Formel $C_{18}H_{15}N_3$ entsprechend gefunden.

| Concentration | Depresseion | Moleculargewicht |
|---|---|---|
| 1.170 | 0.375 | 240 |
| 2.640 | 0.800 | 254 |

Berechnetes Moleculargewicht: 273.

Das Methylphenyldihydro-$\beta$-naphtotriazin wurde mit concentrirter Salzsäure durch einige Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Abgesehen davon, dass das salzsaure Salz entstanden war, konnte keine Veränderung wahrgenommen werden. Ammoniak regenerirte die reine Base mit allen oben beschriebenen Eigenschaften.

Von Zinnchlorür wird die Base nicht verändert. Sie wurde in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure stundenlang gekocht, ohne angegriffen zu werden.

Das salzsaure Salz, $C_{18}H_{15}N_3 . HCl$, wurde in gleicher Weise dargestellt, wie das aus dem Phenyldihydronaphtotriazin. Es bildet schöne, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 252°.

0.2255 gr. Subst. gaben 0.103 gr. Chlorsilber.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{18}H_{15}N_3HCl$. |
|---|---|---|
| Cl | 11.29 | 11.47 pCt. |

Das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3H,Cl)_2PtCl_4$, bildet gelbe Nädelchen, welche sich gegen 260° unter Verkohlung zersetzen.

0.2046 gr. Substanz gaben 0.0421 gr. Platin.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{36}H_{32}N_6PtCl_6$ |
|---|---|
| Pt 20.58 | 20.34 |

**Einwirkung von Jodmethyl.**

Die Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol einige Stunden unter Druck auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedampft und die entstandene Krystallmasse aus Weingeist umkrystallisirt. So wurden weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 244° erhalten. Der Analyse zufolge lag das *Methylphenyldihydro-β-naphtotriazinmethyljodid* $C_{18}H_{15}N_3CH_3J$ vor.

0.2287 gr. gaben 0.1302 gr. Jodsilber.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{19}H_{18}JN_3$ |
|---|---|
| J. 30.75 | 30.76 Proc. |

Das Jodid wurde durch Digeriren der wässerig-alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber in das Chlorid verwandelt und dieses in das Platindoppelsalz $(C_{18}H_{15}N_3CH_3Cl)_2PtCl_4$, übergeführt. Dieses bildet gelbe, feine Nädelchen, welche bei 260° schmelzen.

0.2479 gr. gaben 0.0496 gr. Platin.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{38}H_{36}N_6PtCl_6$ |
|---|---|
| Pt. 20.01 | 19.76 Proc. |

**Benzolazo-β-naphtylamin und Propionaldehyd.**

Die Einwirkung des Propionaldehyds geht gleich derjenigen des Acetaldehyds schon in der Kälte vor sich. Das mit etwas rothem Farbstoff verunreinigte Reactionsproduct wurde durch mehrmaliges successives Lösen in Benzol und

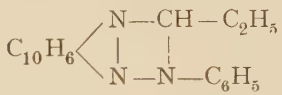
Fällen mit Ligroin gereinigt. So wurden feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunct 219° erhalten, welche in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich, in Ligroin unlöslich waren. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{19}H_{17}N_3$.

I. 0.2077 g. gaben 0.6062 g. Kohlensäure und 0.1146 gr. Wasser.

II. 0.1263 g. gaben 17.1 ccm. feuchten Stickstoff bei 17° und 711 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 79.59 | — | 79.44. |
| H | 6.13 | — | 5.92. |
| N | — | 14.67 | 14.63 |

Die Verbindung ist als *Aethylphenyldihydro-β-naphtotriazin:*



aufzufassen.

Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{17}N_3$,HCl krystallisirt in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunct 258°.

0.2297 gr. gaben 0.1048 gr. Chlorsilber.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$,HCl. |
|---|---|
| Cl. 11.28 | 10.98. |

Das Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{17}N_3HCl)_2PtCl_4$ bildet kleine gelbe Kryställchen, welche gegen 265° verkohlen.

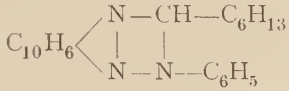
I. 0.3190 g. getrocknete Substanz gaben 0.0640 g. Platin.

II. 0.2568 g. gaben 0.0512 g. Platin.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{38}H_{36}N_6PtCl_6$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt. | 19.53 | 19.50 | 19.77 Proc. |

**Benzolazo-β-naphtyamin und Oenanthol.**

Moleculare Mengen von Amidoazoverbindung und Oenanthol werden in alkoholischer Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich eine fast farblose Krystallmasse aus, die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wird. Die neue Verbindung, das *Hexyl-phenyldihydro-β-naphtotriazin*,



bildet feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunct 176.5, welche in Alkohol und Benzol löslich sind.

0.1145 g. gaben 12.5 ccm. feuchten Stickstoff bei 11° und 714 mm. Druck.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{23}H_{25}N_3$. |
|---|---|---|
| N | 12.21. | 12.24 pCt. |

Das salzsaure Salz, $C_{23}H_{25}N_3$,HCl krystallisirte in langen, weissen Nadeln, welche bei 226° schmolzen.

Das Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{25}N_3HCl)_2PtCl_4$ wird als gelber, aus kleinen Krystallkörnchen bestehender Niederschlag erhalten. Schmelzpunct 225°.

I. 0.1181 g. getrocknetes Salz gaben 0.0209 g. Platin.
II. 0.0888 g. gaben 0.0157 g. Platin.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{46}H_{52}N_6PtCl_6$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| Pt. | 17.69 | 17.68 | 17.63. |

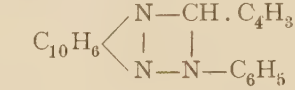
---

**Benzolazo-β-naphtylamin und Furfurol.**

Werden Benzolazo-β-naphtylamin und Furfurol mit etwas Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so beginnt schon in der Wärme Ausscheidung einer bräunlich gefärbten

Krystallmasse. Der Körper wird durch mehrmaliges successives Lösen in heissem Benzol und Ausfällen durch Ligroïn gereinigt. Er bildet weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunct 241°. Der Analyse zufolge liegt:

*Furfurphenyldihydro-β-naphtotriazin*



vor.

I. 0.1025 g. gaben 0.2914 g. Kohlensäure und 0.0464 g. Wasser.

II. 0.1254 g. gaben 14.4 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 719 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3O$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 77.53 | — | 77.51 |
| H | 5.02 | — | 4.61 |
| N | — | 12.71 | 12.92 |

Das salzsaure Salz $C_{21}H_{15}N_3O,HCl$, krystallisirt in durchsichtigen Tafeln. Es verkohlt bei ungefähr 230°.

0.2320 g. Subst. gaben 0.0957 g. Chlorsilber.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3OHCl$. |
|---|---|---|
| Cl. | 10.21 | 9.82 Proc. |

Das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{15}N_3O,HCl)_2PtCl_4$ wird als hellgelber, keinkrystallinischer Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen verkohlt es gegen 240°.

0.2358 g. gaben 0.0430 g. Platin.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{42}H_{32}N_6O_2PtCl_6$. |
|---|---|---|
| Pt. | 18.23 | 18.35. |

### o-Amidoazotoluol und Formaldehyd.

o-Amidoazotoluol wurde mit überschüssigem Paraformaldehyd und Alkohol einige Stunden hindurch im Rohr auf 140° erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols blieb eine bräunlich gefärbte Krystallmasse zurück, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. So erhielt ich weisse, glänzende Prismen, die in heissem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich waren. Der Schmelzpunct wurde bei 178° gefunden. Aus der Analyse ging hervor, dass sich gleiche Molecüle Amidoazokörper und Formaldehyd unter Wasseraustritt vereinigt hatten.

I. 0.2186 g. gaben 0.6074 g. Kohlensäure und 0.1278 g. Wasser.

II. 0.1058 g. gaben 17.2 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 716 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 75.78 | — | 75.94 Proc. |
| H | 6.49 | — | 6.33 |
| N | — | 17.98 | 17.72 |

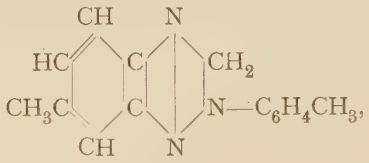
Die nach der Gefrierpunctmethode in Phenol ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung ergab gleichfalls ein auf die Formel $C_{15}H_{15}N_3$ stimmendes Resultät:

| Concentration | Depression | Moleculargewicht |
|---|---|---|
| 0.919 | 0.335 | 211 |

Berechnetes Moleculargewicht: 237.

Die Verbindung ist als

*p-Tolyldihydrotolutriazin,*



zu bezeichnen.

Das salzsaure Salz, $C_{15}H_{15}N_3$,HCl, krystallisirt in weissen, durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 220°.

0.2123 gr. Subst. gaben 0.1127 gr. Chlorsilber.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3HCl$. |
|---|---|---|
| Cl | 13.04 | 12.97 pCt. |

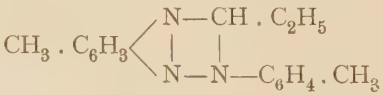
Das Platindoppelsalz $(C_{15}H_{15}N_3,HCl)_2PtCl_4$, wird als mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag erhalten. Es schmilzt bei 216°.

0.1679 gr. gaben 0.0375 gr. Platin.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{30}H_{32}N_6PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt. | 22.34 | 22.01 Proc. |

### o-Amidoazotoluol und Propionaldehyd.

Die Einwirkung des Propionaldehyds verläuft in diesem Falle nicht wie beim Benzolazo-β-naphtylamin schon bei gewönhlicher Temperatur, sondern muss durch Erhitzen auf 140° bewirkt werden. Das aus heissem Benzol umkrystallisirte Reactionsproduct bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunct 168°. Es ist das *Aethyl-p-tolyldihydrotolutriazin,*



I. 0.1910 gr. gaben 0.5371 g. Kohlensäure und 0.1250 g. Wasser.

II. 0.1149 g. gaben 16.1 ccm. feuchten Stickstoff bei $10^0$ und 714 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 76.66 | — | 76.98 |
| H | 7.27 | — | 7.17 |
| N | — | 15.75 | 15.84 |

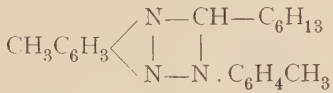
Das salzsaure Salz bildet weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunct $96^0$.

Das Platindoppelsalz wird in Form kleiner, gelber Nädelchen vom Schmelzpunct $221^0$ erhalten.

---

**o-Amidoazotoluol und Oenanthol.**

Die Condensation wird durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf $175^0$ vollzogen. Das Reactionsproduct wird durch Lösen in heissem Benzol und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Es bildet weisse, feine Nadeln vom Schmelzpunct $165^0$. Es ist das *Hexyl-p-tolyldihydrotolutriazin*



I. 0.1744 g. Substanz gaben 0.5059 Kohlensäure und 0.1408 Wasser.

II. 0.1259 gaben 15.1 ccm. feuchten Stickstoff bei $15^0$ und 711 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{21}H_{27}N_3$ |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 78.94 | — | 78.50 |
| H | 8.94 | — | 8.41 |
| N | — | 13.12 | 13.08 |

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{27}N_3,HCl$, bildet weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunct 96°.

0.2225 g. gaben 0.0851 gr. Chlorsilber.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{21}H_{28}N_3Cl$. |
|---|---|---|
| Cl. | 9.46 | 9.93. |

Das Platindoppelsalz $(C_{21}H_{28}N_3Cl)_2PtCl_4$, wird als gelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunct 171° erhalten.

0.1142 g. gaben 0.0212 g. Platin.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{42}H_{56}N_6PtCl_6$ |
|---|---|---|
| Pt. | 18.56 | 18.49 Proc. |

## Versuche mit Benzylidenamidoazobenzol.

Bei den eben beschriebenen Versuchen hat es sich ergeben, dass die o-Amidoazokörper allen Aldehyden gegenüber im Sinne der Hydrazon-Formel reagiren. Wenn man nun nicht die ziemlich unwahrscheinliche Annahme machen will, das nur die o-Amidoazokörper Hydrazone sind, die p-Amidoazokörper hingegen amidosubstituirte Azoverbindungen, so erscheint es auf den ersten Blick befremdend, dass Amidoazobenzol so glatt mit Benzaldehyd zu Benzylidenamidoazobenzol zusammentritt:

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4N : CH . C_6H_5,$$

wie das aus der Untersuchung von Berju hervorgeht.

Zunächst habe ich diese Verbindung noch einmal der Analyse unterworfen. Es schien nicht unmöglich, dass hier nicht ein Condensationsproduct, sondern ein Additionsproduct von Amidoazobenzol und Benzaldehyd vorlag, entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH . N : C_6H_4 : NH + CHO\,C_6H_5 =$$

$$C_6H_5NH . N : C_6H_4 : N . CH\begin{cases} OH \\ C_6H_5 \end{cases}$$

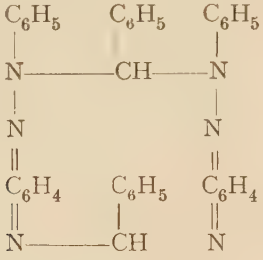
Da, wie weiter unten gezeigt werden wird, in der Arbeit Berju's sich Unrichtigkeiten nachweisen lassen, so konnte möglicher Weise auch bei der Analyse des Benzylidenamidoazobenzols ein Versehen vorgekommen sein. Indessen bestätigte sich diese Vermuthung, wie aus der folgenden Analyse hervorging, nicht:

0.1050 g. Subst. gaben 14.2 ccm. feuchten Stickstoff bei $19^0$ und 721 mm. Druck.

| | Gefunden. | Berechnet für | |
|---|---|---|---|
| | | $C_{19}H_{15}N_3$ | $C_{19}H_{17}N_3O$ |
| N | 14.72 | 14.73 | 13.66 |

Eine andere Möglichkeit war die, dass die Benzylidenverbindung durch Condensation von zwei Molecülen Amidoazobenzol und zwei Molecüle Benzaldehyd entstanden war:

$$2\,C_6H_5\,.\,NH\,.\,N:C_6H_4:NH + 2\,C_6H_5CHO = 2\,H_2O +$$

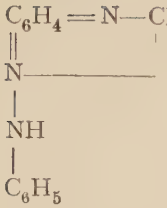


Dann musste der Körper ein doppelt so grosses Meleculargewicht haben, als bisher angenommen wurde. Daher wurde die Moleculargrösse nach dem kryoskopischen Verfahren bestimmt. Als Lösungsmittel diente Benzol (Moleculardepressionconstante = 53). Drei Bestimmungen ergaben, dass dem Benzylidenamidoazobenzol die einfache Formel zukommt.

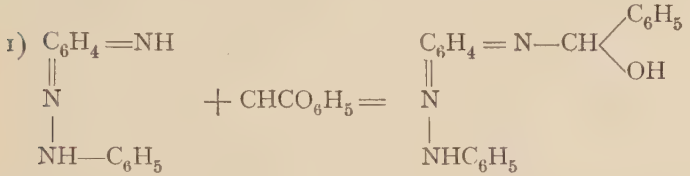
| Concentration | Depression | Moleculargewicht |
|---|---|---|
| 1.229 | 0.230 | 283.2 |
| 2.305 | 0.430 | 284.2 |
| 3.245 | 0.600 | 286.6 |

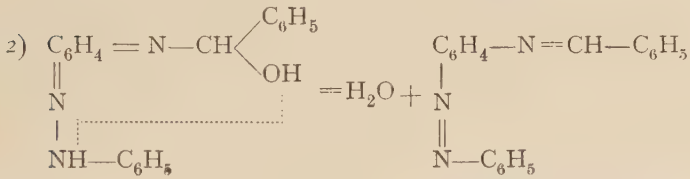
Berechnet für $C_{19}H_{15}N_3$ = 285.

Wenn demnach dem Amidoazobenzol die Hydrazon-Formel zukommt, so sind zur Erklärung der Bildung des Benzylidenderivates zwei Möglichkeiten übrig: man muss entweder annehmen, dem Körper komme die Formel:




zu, was aber wegen der Condensation in der p-Stellung recht unwahrscheinlich ist; oder es konnte zunächst Addition stattgefunden haben und nachherige Abspaltung eines Molecüles Wasser im Sinne folgender zwei Gleichungen:




Dann musste bei dem unter 2) ausgedrückten Processe gleichzeitig mit der Wasser-Abspaltung ein Uebergang des Chinonrings in den gewöhnlichen Benzolring vor sich gegangen sein.

Aehnliche Uebergänge hat man, wenn Amidoazobenzol als Hydrazon aufgefasst wird, noch bei anderen Reactionen anzunehmen, so z. B. bei der Diazotirung.

# II.

## Weitere Versuche zur Constitutionsbestimmung der Amidoazokörper.

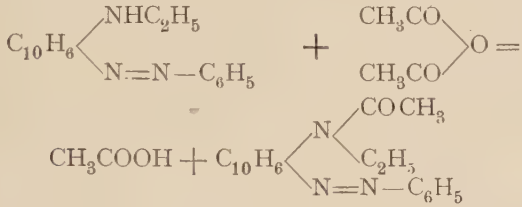
H. Goldschmidt und R. Brubacher[1]) haben gefunden, dass die Acetylverbindungen von Orthooxyazokörpern bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure glatt in Amidophenole und Acetanilid zerfallen. Hieraus zogen sie den Schluss, dass die Oxyazokörper Hydrazone von Chinone seien. Es schien nun möglich, dass sich auf ähnliche Weise die Constitution der Amidoazokörper aufklären lasse.

Die Acetylkörper der gewöhnlichen Amidoazokörper liessen sich freilich hiezu nicht anwenden, und zwar aus dem Grunde, weil die Stellung der Acetylgruppe in ihnen immer dieselbe bleibt, ob sie nun nach der einen oder der anderen Formel constituirt sind. Ein Beispiel hiefür bieten die beiden möglichen Formeln für das Acetylbenzolazo-$\beta$-naphtylamin, für welches, wie weiter unten gezeigt wird, nachgewiesen ist, dass sich die Acetylgruppe an dem von Naphtylamin herrührenden Stickstoffatom befindet:

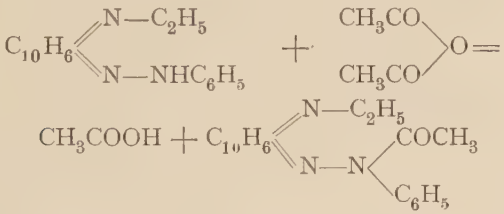
Anders verhält sich die Sache, wenn man die Acetylderivate monoalkylirter Amidoazokörper ins Auge fasst.

[1]) Berichte XXIII, 2300.

Acetylirt man Benzolazoaethyl-$\beta$-naphtylamin, so wird die Acetylgruppe an verschiedene Stickstoffatome eintreten müssen, je nachdem die eine oder die andere Formel für diese Körperklasse die richtige ist. Unter Annahme der alten Formel verläuft die Acetylirung mit Essigsäureanhydrid, wie folgt:



Ist der Amidoazokörper ein Hydrazon, so muss folgendermassen formulirt werden:



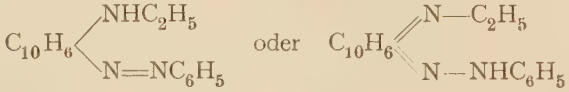
Gelingt es also, den Ort zu bestimmen, an welchem im Acetylbenzolazoaethyl-$\beta$-naphtylamin die Acetylgruppe sich befindet, so ist damit die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln erbracht.

## Benzolazoaethyl-$\beta$-naphtylamin und seine Derivate.

Zur Darstellung dieses Körpers bereitete ich mir zunächst Aethyl-$\beta$-naphtylamin nach der Vorschrift von Henriques.[1]).

[1]) Berichte XVII, 2668.

β-Naphtylamin wurde in zugeschmolzenen Röhren mit der aequivalenten Menge Bromaethyl auf 150° erhitzt. Das Aethyl-β-naphtylamin wurde mittelst seines schwer löslichen salzsauren Salzes isolirt. Die Combination der secundären Base mit Diazobenzolchlorid erfolgte genau nach der Vorschrift, welche BAMBERGER und SCHIEFFELIN fürs Benzolazo-β-naphtylamin geben. Der gebildete Azokörper wurde durch Umkrystallisiren in heissem Alkohol gereinigt. Das Benzolazoaethyl-β-naphtylamin krystallisirt, wie es auch HENRIQUES l. c. angiebt, in schönen, rothen Nadeln vom Schmelzpunct 102°. Es ist in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich. Ich habe diese Verbindung, welcher die Formel:



zukommen muss, analysirt, um sicher zu sein, dass ich sie wirklich in Händen hatte, und nicht etwa das ihr in den Eigenschaften ähnliche Benzolazo-β-naphtylamin.

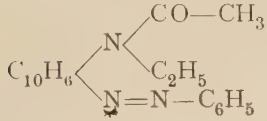
I. 0.2248 g. gaben 0.6465 g. Kohlensäure und 0.1294 g. Wasser.

II. 0.1176 g. gaben 16.4 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 717 mm. Druck.

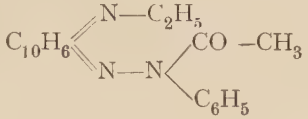
| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{18}H_{17}N_3$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 78.54 | — | 78.43. |
| H | 6.18 | — | 6.44. |
| N | — | 15.38 | 15.27. |

Zur Darstellung des Acetylbenzolazoaethyl-β-naphtylamins ging es nicht an, wie bei gewöhnlichen Acetylirungen mit Essigsäureanhydrid zu kochen, da hiebei Verschmierung eintrat. Vielmehr musste eine gewogene Menge des

Amido-azo-körpers in Eisessiglösung mit der aequivalenten Quantität Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt werden. Das Reactionsproduct wird mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildete dunkelrothe Nadeln, welche bei 104° schmolzen und in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich waren. Die Analyse ergab, dass wirklich der Körper:



resp.



entstanden war.

I. 0.2176 g. gaben 0.6011 g. Kohlensäure und 0.1200 Wasser.

II. 0.1140 g. gaben 13.6 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 717 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{20}H_{19}N_3O$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 75.33 | — | 75.70. |
| H | 6.13 | — | 5.99. |
| N | — | 13.07 | 13.25. |

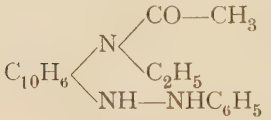
Dieser Acetylkörper wurde der Reduction unterworfen. Zu dem Zwecke wurde die alkoholische Lösung mit Zinkstaub und einige Tropfen Essigsäure versetzt. Sofort trat Entfärbung ein. Die von überschüssigem Zinkstaub abfiltrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein weisser Niederschlag abschied. Dieser wurde aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden kleine, weisse Tafeln von Schmelzpunct 154° erhalten, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich waren. Die Analyse ergab, dass sich an das Acetylderivat zwei Wasserstoffatome angelagert hatten:

0.2198 g. gaben 0.6090 g. Kohlensäure und 0.1354 g. Wasser.

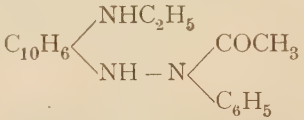
| | Gefunden. | Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3O$. |
|---|---|---|
| C | 75.56 | 75.23. |
| H | 6.84 | 6.58. |

Diese neue Verbindung ist also *Acetylbenzolhydrazoaethyl-β-naphtylamin.*

Die Reduction hatte also nicht, wie erwartet worden war, eine Spaltung des Molecüls bewirkt, sondern es war ein Hydrazokörper entstanden, wie dies GOLDSCHMIDT und BRUBACHER bei den Acetylderivaten der p-Oxyazokörper und auch bei einigen Derivaten der o-Oxyazokörper beobachtet hatten. Die Formel der neuen Verbindungen ist:



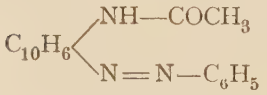
oder



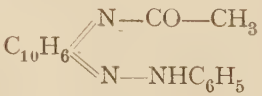
Ich versuchte eine Spaltung dadurch zu erzielen, dass ich das Reductionsproduct mit Zinkstaub und Essigsäure unter anhaltendem Kochen ausführte, hiebei trat aber vollständiger Zerfall unter Abspaltung des Acetylrestes ein. Die Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure gab kein besseres Resultat.

## Reduction des Acetylbenzolazo-β-naphtylamin.

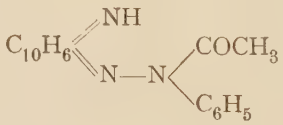
Zum Vergleich wurde das schon von LAWSON[1]) dargestellte Acetylbenzolazo-β-naphtylamin:



oder

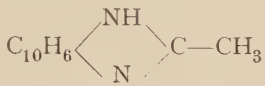


oder

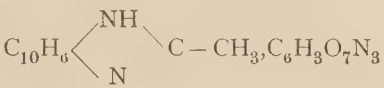


[2]) Berichte XVIII, 799.

in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Hiebei trat gleichfalls Entfärbung ein. Beim Versetzen der farblosen Lösung trat nur sehr geringe Trübung ein, ein Beweis, dass eine Hydrazoverbindung in halbwegs beträchtlicher Menge nicht entstanden war. Die Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hiebei wurde Anilin übergetrieben. Aus den Destillationsrückständen konnte durch Extration mit Aether eine Base isolirt werden, welche sich als Naphtylenaethenylamidin:



erwies. Sie gab ein bei 242° schmelzendes Pikrat[1]), das bei der Analyse einen auf die Formel:

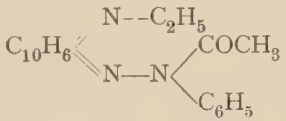


stimmenden Stickstoffgehalt gab.

0.1104 g. gaben 17.3 cc. feuchten Stickstoff bei 15° und 709 mm. Druck.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{18}H_{13}O_7N_5$. |
|---|---|---|
| C | 17.09 | 17.03 Proc. |

Das Acetylbenzolazo-β-naphtylamin zeigt demnach bei der Reduction ein ganz anderes Verhalten als die aethylirte Verbinduug, was darauf hinzudeuten scheint, dass letzerer die Formel



zukommt.

[1]) Berichte XIX, 799.

Gleichzeitig liegt in dem eben beschriebenen Versuche der Beweis, dass Benzolazo-β-naphtylamin bei der Acetylirung mit dem Stickstoffatom des Naphtylaminrestes in Reaction tritt, von den drei Anfangs gegebenen Formeln die dritte also dem Körper jedenfalls nicht zukommt.

## Monomethylamidoazobenzol und seine Derivate.

Nachdem ich das Verhalten eines monoalkylirten Amidoazo-Körpers der Orthoreihe untersucht hatte, schien es von Interesse, ein analoges Derivat der Parareihe der Untersuchung zu unterwerfen. Ich wählte hiezu das Monomethylamidoazobenzol:

Diese Verbindung ist in der Abhandlung von Berju[1]) „Ueber einige Abkömmlinge des Amidoazobenzols" beschrieben.

Nach Berju soll dieser Körper, resp. das Jodwasserstoffsalz, entstehen, wenn man Amidoazobenzol mit der berechneten Menge Jodmethyl auf dem Wasserbade auf 50° erwärmt. Der Schmelzpunct soll bei 108° liegen (in der citirten Abhandlung findet sich 180° angegeben, was offenbar ein Druckfehler ist, in Berju's Disseration steht 108°).

Das Acetylderivat soll seideglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunct 139° bilden.

Ich ging zuerst nach der Vorschrift Berju's vor. Das bei 108° schmelzende Product der Methylirung wurde acetylirt und hierbei ein Acetylkörper gewonnen, der wirklich bei 139—140° schmolz. Dieser wurde in üblicher Weise

[1]) Berichte XVII, 1400.

in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Das Reactionsproduct bildete weisse, durchsichtige, sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunct 164°. Bei der Stickstoffbestimmung erhielt ich aber einen Werth, der nicht auf das methylirte Acetylamidohydrazobenzol stimmte, sondern auf Acetylamidohydrazobenzol:

$$CH_3CO\,NH—C_6H_4NH—NH\,C_6H_5$$

0.1149 g. gaben 18.2 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 715 mm. Druck.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$. | für $C_{15}H_{17}N_3O$. |
|---|---|---|
| 17.31 | 17.42 | 16.47 |

Hierauf liess ich auf das bei 108° schmelzende Product, das nach Berju Methylamidoazobenzol sein sollte, Phenylcyanat einwirken. Das Reactionsproduct bildete, aus Alkohol krystallisirt, goldgelbe, durchsichtige Blättchen, welche bei 218° schmolzen. Dies sind genau die Eigenschaften, welche Goldschmidt und Rosell für das Carbanilidoamidoazobenzol:

angeben. Die Analyse stimmte auch genau auf diese Verbindung und nicht auf die methylirte:

0.0878 g. Substanz gaben 14.3 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 714 mm. Druck.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O$. | für $C_{20}H_{18}N_4O$. |
|---|---|---|
| 17.77 | 17.72 | 16.96. |

Diese Ergebnisse sprachen dafür, dass das Berju'sche Product gar nicht Methylamidoazobenzol sei, sondern nichts anderes, als Amidoazobenzol, dessen Schmelzpunct durch Verunreinigungen herabgedrückt ist. Die von Berju gegebene Beschreibung der Acetylverbindung spricht ebenfalls dafür. Acetylamidoazobenzol bildet feine gelbe Nadeln von Schmelz-

punct 141°. Abweichend ist nur der von mir gefundene Schmelzpunct des Acetylhydrazokörpers. Ich fand 164°, während SCHULTZ[1]) für das Acetylamidohydrazobenzol 146° angiebt. Zum Vergleich bereitete ich mir aus Acetylamidoazobenzol durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure den Hydrazokörper. Derselbe zeigte genau die Eigenschaften der von mir aus dem BERJU'schen Producte gewonnenen Verbindung. Ich erhielt durchsichtige, sechsseitige Täfelchen vom Schmelzpunct 164°. SCHULTZ beschreibt das Acetylamidoazobenzol als gelbliche Täfelchen. Offenbar hatte er ein schon theilweise oxydirtes Product in Händen, wodurch sich der niedrigere Schmelzpunct erklärt.

Um meine Auffassung von dem BERJU'sche Product völlig zu beweisen, habe ich dasselbe vollständig durchanalysirt. Die Analyse stimmte gut auf Amidoazobenzol, hingegen durchaus nicht auf Monomethylamidoazobenzol:

I. 0.2135 g. gaben 0.5689 g. Kohlensäure und 0.1166 g. Wasser.

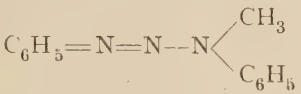
II. 0.0916 g. gaben 17.5 cc. feuchten Stickstoff bei 14° und 718 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für | Berechnet |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | $C_{12}H_{11}N_3$. | für $C_{13}H_{13}N_3$. |
| C | 72.67 | — | 73.09 | 73.99. |
| H | 5.54 | — | 5.58 | 6.30 |
| N | — | 21.16 | 20.81 | 19.90 |

Nachdem es sich ergeben hatte, dass das Monomethylamidoazobenzol noch nicht bekannt war, versuchte ich dessen Darstellung in folgender Weise: Zunächst liess ich Diazobenzolchlorid auf in einer in Natriumacetatlösung suspendirtes Monomethylanilin einwirken. Auf diese Weise erhielt ich

[1]) Berichte XVII, 463.

ein öliges Product, das nichts anders war, als Methyldiazoamidobenzol:



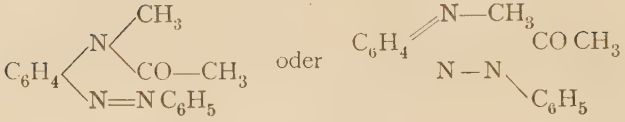
Zu der alkoholischen Lösung des Diazoamidokörpers wurde die aequivalente Menge salzsaures Monomethylanilin hinzugefügt und die Lösung unter guter Kühlung einige Stunden sich selbst überlassen. Es ist nothwendig zu kühlen, da sonst die Reaction stürmisch eintritt und das Reactionsproduct grösstentheils verschmiert. Wenn in der alkoholischen Lösung kein Diazokörper mehr nachweisbar war, wurde sie mit Wasser verdünnt und das entstandene Product mehrmals aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. So wurden rothe Nadeln vom Schmelzpunct 84° erhalten. Der Körper ist der Analyse zufolge das gesuchte *Monomethylamidoazobenzol:*

I. 0.2048 g. gaben 0.5527 Kohlensäure und 0.1160 Wasser.

II. 0.1014 g. gaben 18.1 cc. feuchten Stickstoff bei 17° und 718 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3$, |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 73.60 | — | 73.93. |
| H | 6.30 | — | 6.16. |
| N | — | 19.54 | 19.90. |

## Acetylmethylamidoazobenzol.

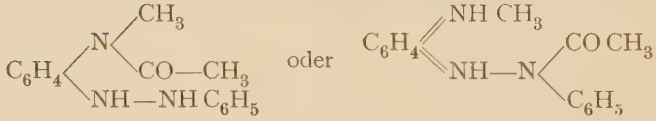


wurde durch Kochen des eben beschriebenen Amidoazokörpers mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es orangerothe Nadeln vom Schmelzpunct 89°. Es ist löslich in Alkohol und Benzol. Die Analyse gab folgendes Resultat.

0.1033 g. gaben 15.7 cc. feuchten Stickstoff bei 21° und 717 mm. Druck.

| Gefunden. | Berechnet für $C_{15}H_5N_3O$. |
|---|---|
| 16.29 | 16.60. |

## Acetylmethylamidohydrazobenzol.



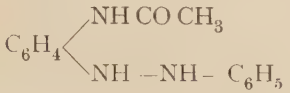
wurde aus obiger Verbindung durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bereitet. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet es weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunct 197°. Es ist in heissem Alkohol leicht, in Benzol schwer, in Aether noch weniger löslich.

0.1070 g. gaben 17.7 cc. feuchten Stickstoff bei 14° und 726 mm. Druck.

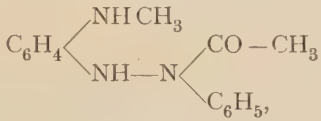
| Gefunden. | Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O$. |
|---|---|
| 16.45 | 16.45. |

Die Verbindung zeigt noch basische Eigenschaften. Wird eine möglichst gesättigte Lösung in Benzol mit Salz-

säuregas behandelt, so scheidet sich ein salzsaures Salz als Niederschlag aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig und verschmiert schon beim Abfiltriren. Zum Vergleich wurde Acetylamidohydrazobenzol:

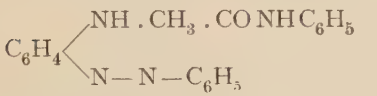


in Benzollösung gleichfalls mit Salzsäuregas behandelt. Die Lösung färbte sich dunkel, eine Fällung trat nicht ein. Dieses ungleichartige Verhalten spricht dafür, dass das methylirte und das nicht methylirte Product ungleich constituirt sind. Hier liegt also ein Argument vor für die Formel

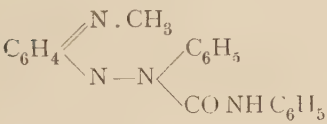


die ja auch wegen der Gruppe $NH\,CH_3$ ein basisches Verhalten erwarten lässt. Damit ist eine neue Stütze für die Hydrazon-Formel gegeben.

## Carbanilidomethylamidoazobenzol.



oder



wurde in der Weise dargestellt, dass ich gleiche Molecüle Methylamidoazobenzol und Phenylcyanat in Benzollösung in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 100° erhitzte. Das in Benzol schwer lösliche Einwirkungsproduct scheidet

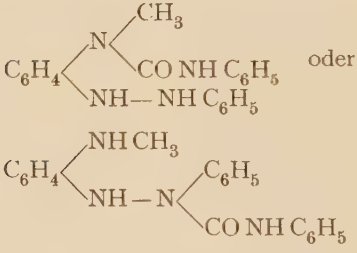
sich aus der Benzollösung in Krystallen aus, welche aus heissem Weingeist umkrystallisirt werden. So werden feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunct 139° erhalten.

I. 0.2034 g. gaben 0.5394 Kohlensäure und 0.1022 Wasser.

II. 0.1083 g. gaben 16.5 cc. feuchten Stickstoff bei 17° und 721 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 72.33 | — | 72.72. |
| H | 5.45 | — | 5.58. |
| N | — | 16.75 | 16.96. |

## Carbanilidomethylamidohydrazobenzol.



oder



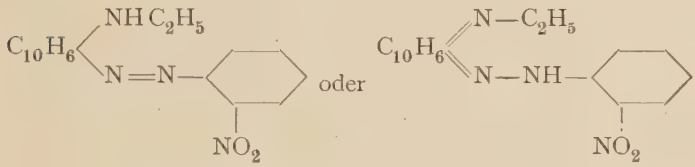
entstand beim Behandeln der alkoholischen Lösung der obigen Verbindung mit Zinkstaub und Essigsäure. Es bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, durchsichtige Tafeln, welche bei 174° schmelzen und in Aether und Benzol schwer löslich sind.

0.1070 g. gaben 16.1 cc. feuchten Stickstoff bei 14° und 721 mm. Druck.

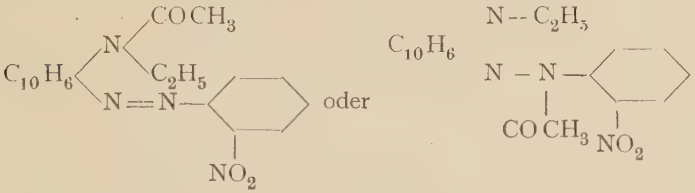
| Gefunden. | Berechnet für $C_{20}H_{20}N_4O$. |
|---|---|
| 16.56 | 16.57 Proc. |

## o-Nitrobenzolazoaethyl-β-naphtylamin und seine Derivate.

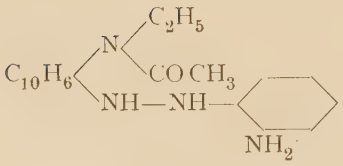
Da sich die Acetylderivate der monoalkylirten Amidoazokörper nicht in der gewünschten Weise spalten liessen, dass aus den Spaltungsproducten auf die Stellung der Acetylgruppe geschlossen werden konnte, so versuchte ich mittelst einer anderen Methode lelztere Frage zu lösen. Der Weg, den ich einschlug, war der folgende: Ich stellte mir zunächst o-Nitrobenzolazoaethyl-β-naphtylamin dar, einen Körper, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommen muss:



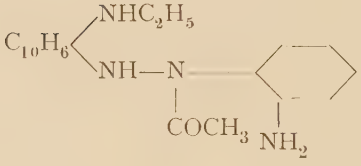

Diese Verbindung wurde acetylirt, so dass ein Acetylderivat von einer von diesen beiden Formeln entstehen musste:



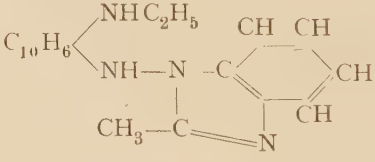

Wenn dann der Acetylkörper reducirt wurde, so musste durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs nicht bloss ein Hydrazokörper gebildet werden, sondern es musste auch die Nitrogruppe in eine Amidogruppe übergehen. Die Constitution des Reductionsproductes war dann durch die eine der beiden Formeln anzudrücken.



oder



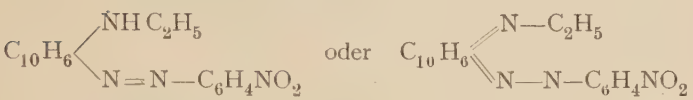
Betrachtet man die zweite von diesen Formeln, welche unter Zugrundelegung der Hydrazon-Formel abgeleitet ist, so nimmt man wahr, dass in derselben eine Amidogruppe in der Orthostellung zu der Gruppe N—CO—$CH_3$ steht. Es ist somit Gelegenheit zu einer Wasserabspaltung und zur Bildung einer Anhydrobase geboten. Gelingt es als Endproduct der Reduction eine solche, der dann die Formel:



zuzuschreiben wäre, nachzuweisen, so wäre damit die Hydrazon-Formel der Amidoazokörper bewiesen. Bildet sich hingegen die Anhydrobase nicht, so wäre die Frage eben nicht gelöst. Ein Argument für die alte Formel wäre damit nicht geliefert. Meine Versuche, die ich wegen der Kostspieligkeit des Ausgangs-Materials und wegen des Semesterschlusses nicht in der Weise ausdehnen konnte, wie wünschenswerth gewesen wäre, haben nur, wie es scheint, zu einer Amidoverbindung geführt, die Bildung einer Anhydrobase konnte

nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die völlige Klarlegung dieser Verhältnisse muss einer späteren Untersuchung überlassen werden. In Folgendem gebe ich die von mir angestellten Versuche.

### o-Nitrobenzolazoaethyl-$\beta$-naphtylamin.

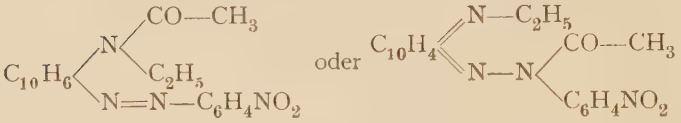


wurde folgendermassen dargestellt. o-Nitranilin wurde mit einem grossen Ueberschusse starker Salzsäure verrieben und durch Hinzufügung der berechneten Menge Natriumnitrit in o-Nitrodiazobenzolchlorid verwandelt. Eine dem Nitranilin aequivalente Menge Aethyl-$\beta$-naphtylamin wurde in Alkohol gelöst. Hierzu wurde so viel einer concentrirten Natriumacetatlösung gegeben, als zur Bindung der bei der Diazotirung verwendeten Salzsäure nothwendig war, und schliesslich so viel Alkohol zugesetzt, bis eine klare Lösung entstanden war. In diese Mischung wurde die Diazolösung langsam eingetragen, wobei sich ein dunkelrother Niederschlag ausschied. Nach einiger Zeit wurde derselbe abfiltrirt und aus viel heissem Alkohol, worin er nicht allzuleicht löslich war, umkrystallisirt. So wurden dunkelrothe, durchsichtige Prismen, welche grünlichen Metallglanz zeigten, erhalten. Sie schmolzen bei 138° und waren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Die Analyse bestätigte, dass der o-Nitroamidoazokörper vorhanden war.

0.1066 g. gaben 17.8 cc. feuchten Stickstoff bei 24° und 718 mm. Druck.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{18}H_{16}N_4O_2$. |
|---|---|---|
| N | 17.63 | 17.50. |

## Das Acetyl-o-nitrobenzolaethyl-β-naphtylamin.



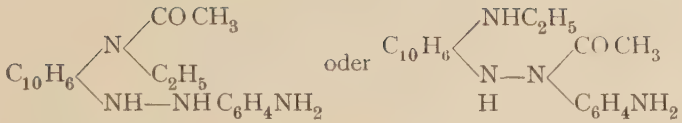
wurde durch Kochen obiger Verbindung mit Essigsäureanhydrid bereitet. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden feine, röthlichgelbe Nadeln erhalten, welche bei 112° schmolzen und in Alkohol und Benzol löslich waren,

0.1082 g. gaben 16.0 cc. feuchten Stickstoff bei 20° und 719 mm. Druck.

| | Gefunden. | Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_3$. |
|---|---|---|
| N | 15.98 | 15.47. |

Die Reduction dieses Körpers wurde zuerst in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure versucht. Aus der entfärbten Flüssigkeit schied Wasser einen fast weissen Körper von basischen Eigenschaften aus. Derselbe erwies sich als stark zinkhaltig. Bei Versuchen, ihn zu krystallisiren, trat stets Verharzung ein.

Darauf versuchte ich, die Reduction der alkoholischen Lösung mit $2^1/_2$ procentigem Natriumamalgam und Essigsäure auszuführen. Auch durch dieses Reductionsmittel wurde Entfärbung erzielt, aber erst nach sehr langer Einwirkung des Amalgams. Auf Wasserzusatz fiel ein fast weisser Körper aus, der in verdünnter Salzsäure leicht löslich war und beim Zusatz von Ammoniak wieder ausfiel. Bei Versuchen, ihn umzukrystallisiren verharzte er. Der Schmelzpunct lag bei 108°. Die Analyse stimmte angenähert auf die Amidoverbindung der nach dem oben Entwickelten die Formel:




zuzuschreiben ist.

I. 0.1589 g. gaben 0.4105 Kohlensäure und 0.900 g. Wasser.

II. 0.1092 g. gaben 16.6 cc. feuchten Stickstoff bei 16° und 722 mm. Druck.

| | Gefunden. | | Berechnet für $C_{20}H_{22}N_4O$. |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| C | 70.46 | — | 71.85 |
| H | 6.28 | — | 6.55. |
| N | — | 16.81 | 16.77. |

Eine weitere Untersuchung dieses Körpers musste aus den oben angegebenen Gründen unterbleiben.

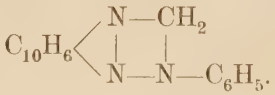
# Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit mitgetheilten Resultate sind folgende:

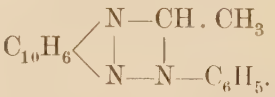
I) Amidoazokörper condensiren sich ganz allgemein mit Aldehyden zu Dihydrotriazinen.

Dargestellt wurden:

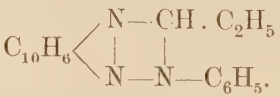
**1) Phenyldihydro-$\beta$-naphtotriazin:**



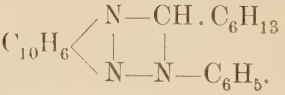
**2) Methylphenyldihydro-$\beta$-naphtotriazin:**



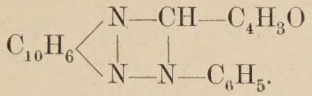
**3) Aethylphenyldihydro-$\beta$-naphtotriazin:**



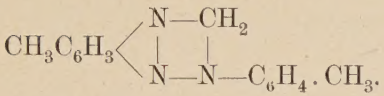
**4) Hexylphenyldihydro-$\beta$-naphtotriazin:**



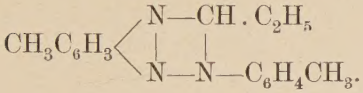
**5) Furfurphenyldihydro-β-naphtotriazin:**



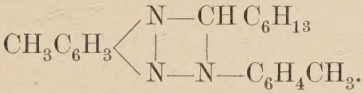
**6) p-Tolyldihydrotolutriazin:**



**7) Aethyl-p-tolyldihydrotolutriazin:**



**8) Hexyl-p-tolyldihydrototutriazin:**



II) Die Acetylderivate monoalkylirter Amidoazokörper gehen bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Hydrazokörper über. Dieses wurde am Acetylbenzolazoaethyl-β-naphtylamin und am Acetylmethylamidoazobenzol geprüft. Hierbei ergab es sich auch, dass die bisher für Monomethylamidoazobenzol gehaltene Verbindung nur verunreinigtes Amidobenzol ist.

Das wirkliche Monomefhylamidoazobenzol wurde durch Umlagerung der Diazoamidoverbindung dargestellt.

III) Es wurde das o-Nitrobenzolazoaethyl-β-naphtylamin dargestellt, daraus die Acetylverbindung gewonnen und diese reducirt. Die Bildung einer Anhydrobase, die unter Annahme der Hydrazonformel der Amidoazokörper zu erwarten war, konnte bis jetzt nicht nachgewiesen werden.